

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-323680

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/13

9/12

G 0 3 G 9/ 12

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数3(全 10 頁)

(21)出願番号

特願平4-134673

(22)出願日

平成4年(1992)5月27日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 三山 貴司

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 日口 洋一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 内田 亘彦 (外7名)

(54)【発明の名称】 湿式トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 本発明の湿式トナーは、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子単独、又は着色剤を添加した該樹脂粒子を、大部分の液状脂肪族炭化水素中に分散し、またヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させた湿式トナーにおいて、電荷制御剤としてレシチンを存在させることを特徴とする。

【効果】 本発明の湿式トナーは、電荷制御剤としてレシチンを使用するので、樹脂粒子に対して高い吸着性と優れた負帯電性を示し、またその使用量を最小限に抑えることができ、画像流れ等のない優れた湿式トナーとなしえる。また、本発明の湿式トナーの製造方法は、ボールミリング操作等を必要とせず、超音波分散等の分散手段により容易に粒径分布の狭い樹脂粒子を造粒できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子単独、又は着色剤を添加したカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と大部分の液状脂肪族炭化水素にヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させた湿式トナーにおいて、電荷制御剤としてレシチンを存在させることを特徴とする湿式トナー。

【請求項2】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂、及び着色剤とを加温下で液状脂肪族炭化水素と混合し、次いで冷却した後、混合分散工程に付して湿式トナーを製造するにあたり、その製造工程においてヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及びレシチンを存在させることを特徴とする湿式トナーの製造方法。

【請求項3】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂及び着色剤を、該樹脂に対する溶解性において温度依存性の高い溶媒に加熱溶解して着色剤が分散した樹脂溶液とした後、該樹脂溶液をヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及びレシチンの存在下、液状の脂肪族炭化水素中に投入、冷却して樹脂粒子を析出させると共に、溶媒を該脂肪族炭化水素で置換することを特徴とする湿式トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿式トナー及びその製造方法に関し、電子写真用、静電印刷用、情報記録用として適した湿式トナー及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば、電子写真方法を用いて平版印刷版の画線部を形成する方法は、軽印刷分野においてよく知られている。この方法は、一般に、導電処理紙表面に光導電性酸化亜鉛粉末をバインダー樹脂と共に塗工して作製した酸化亜鉛マスターペーパーを帯電させ、像露光した後、電子写真用トナーで現像後、定着し、更に非画線部の親水処理を行なうことにより平版印刷版を得る方法である。

【0003】 従来、この種の電子写真用トナーとして使用される湿式トナーは、電気絶縁性液体とそれに分散した粒径0.1～1 $\mu$ mの着色剤粒子とからなり、該電気絶縁性液体中に着色剤粒子の分散、定着、荷電制御を目的とした樹脂を溶解させたものが使用されている。

【0004】 この種の湿式トナーは、着色剤粒子の粒径が小さいため解像性に優れるという長所を有するが、トナーの定着が溶媒中に溶解した樹脂の乾燥固着によるため刷版基板との接着性が悪く、更に画線部自体の凝集力が小さいため、印刷中に刷版の画線部がとれやすく、耐

2

刷力に弱いという欠点がある。

【0005】 また、樹脂粒子を分散させた湿式トナーにおいて、その樹脂粒子中にヒドロキシカルボン酸を分散させ、トナー物性を改良したとする特開昭63-243966号が知られているが、画像濃度、画質、流れ、カブリ等のトナー物性に関し、いまだ充分とはいえない。また、トナー粒子を帯電させるために電荷制御剤が添加されるが、電荷制御剤は電気絶縁性液体の電気抵抗を著しく低下させ、画像流れ等の原因となっている。このため、その添加量は制限され、高比電荷（ $Q/m$ ）の湿式トナーを得ることが困難な現状がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、樹脂粒子が粉砕媒体を使用することなく、サブミクロン単位でかつその粒径分布の狭いものとできると共に、電気絶縁性液体の電気抵抗をあまり低下させることなく、帯電性がよく、画像流れ等のトナー物性の改善された湿式トナーおよびその製造方法の提供を課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の湿式トナーは、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂（以下、オレフィン系樹脂という）粒子単独、又は着色剤を添加したカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と大部分の液状脂肪族炭化水素にヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させた湿式トナーにおいて、電荷制御剤としてレシチンを存在させることを特徴とする。

【0008】 まず、本発明の湿式トナーにおける構成成分について説明する。

【0009】 電気絶縁性液体である液状の脂肪族炭化水素は、 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の体積抵抗を有し、湿式トナーにおける電気絶縁性を高めることを目的として使用されるものであり、また、オレフィン系樹脂に対して溶解力が比較的小さいことが要求され、これにより湿式トナーとしての劣化が防止される。

【0010】 液状の脂肪族炭化水素としては、液状のn-パラフィン系炭化水素、iso-パラフィン系炭化水素、またはその混合物、ハロゲン化脂肪族炭化水素等が挙げられる。特に好ましくは分岐鎖脂肪族炭化水素であり、例えばエクソン社製のアイソパーG、アイソパーH、アイソパーK、アイソパーL、アイソパーM、アイソパーV等を使用することが好ましい。これらはエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂に対して殆ど溶解性を有しないものであり、例えばアイソパーHに対する樹脂の溶解性は、25℃と65℃での溶解度差が0.001g/溶媒ml以下である。湿式トナー保存時には、液状脂肪族炭化水素は湿式トナーの全重量を基準に0.01～8重量%、好ましくは0.1～50重量%存在させるとよく、この固型分濃度に濃縮された状態で保存するのが経時変

10

20

30

40

50

3

化がなく好ましい。尚、現像時における湿式トナーとしては固型分濃度が0.5～2重量%となるように液状脂肪族炭化水素で希釈して使用するとよく、これにより好ましい印刷物が得られる。

【0011】オレフィン系樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体としては、商品名で挙げると、東洋曹達工業(株)製ウルトラセン・シリーズ、例えば510X、515F、530、537、537L、537S、525、520F、540、540F、541、541L、625、630、630F、682、627、631、633、680、681、635、634、710、720、722、725、751、750、760等、住友化学工業(株)製スミテート・シリーズ、例えばDD-10、HA-20、HC-10、HE-10、KA-10、KA-20、KA-31、KC-10、KE-10、MB-11、RB-11等、三井デュポンケミカル(株)製エバフレックス・シリーズ、例えば45X、Y-W、150、210、220、250、260、310、360、410、420、450、460、550、560等、日本合成工業(株)ソアグレン・シリーズ、例えばBH、CH、CI、DH等、同ソアレックスシリーズ、例えばRBH、RCH、RDH等、武田薬品工業(株)デュミラン・シリーズ、例えばデュミランD-219、D-229、D-251S、C-2280、C-2270、C-1590、C-1570、C-1550等が挙げられる。また、三菱油化(株)製ユカロン-エバ、米国デュポン社製エルパックス等を使用できる。

【0012】その他、ポリオレフィン樹脂を変性しカルボキシル基を導入したもの、一例を商品名で挙げると、日本石油化学(株)製Nポリマー、東燃石油化学(株)製東燃CMP-HAシリーズ、三菱油化(株)製MODIC、製鉄化学工業(株)製ザイクセン、三井東圧化学(株)製ロンプライ、三井石油化学工業(株)製アドマー等、また、エチレンとアクリル酸との共重合体、商品名で挙げるとダウケミカル社製ダウEAAコポリマー、三菱油化(株)ユカロンEAA、三井デュポンケミカル(株)ニユクレル、住友化学(株)アクリフト等、更に、エチレンとアクリル酸又はメタアクリル酸との共重合体、或いは更にそれらを架橋させたいわゆるアイオノマー、商品名で挙げると米国デュポン社製サーリン、三井ポリケミカル(株)製ハイミラン、旭ダウ(株)製コーボレンラテックス等、BASF(株)EVA1ワックス添加、また、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体の部分ケン化物、商品名で挙げると、武田薬品工業(株)製デュミラン等、エチレンとアクリル酸エステルとの共重合体、商品名で挙げると日本ユニカー(株)製DPD-6169等、更に、カルボキシル性のカルボニル基を含有するポリオレフィン系樹脂等を挙げることができ、これらの樹脂を1種若しくは2種以上を混ぜて使用することができる。

【0013】次に、ポリヒドロキシカルボン酸エステルについて説明する。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、樹脂粒子形成工程中に存在させると造粒調整機能を有し、粒度分布の揃った樹脂粒子が得られる。また、樹脂粒子ともその構造上親和性を有し、分散剤としても機能する。

4

能する。

【0014】ポリヒドロキシカルボン酸エステルの重合原料であるヒドロキシカルボン酸エステルは、下式で示されるヒドロキシカルボン酸におけるカルボン酸がアルキル、またはアラルキルエステル化されたもの、またアミド化されたもの、または金属塩とされたものである。  
式  $\text{HO}-\text{X}-\text{COOH}$  (式中、Xは少なくとも12の炭素原子を含む2価の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素、または少なくとも6個の炭素原子を含む2価の芳香族炭化水素で、またヒドロキシ基とカルボキシル基との間には少なくとも4個の炭素原子がある。) このようなヒドロキシカルボン酸としては、例えばリシノール酸、10-ヒドロキステアリン酸、12-ヒドロキステアリン酸、水素化されたヒマシ油脂肪酸(12-ヒドロキステアリン酸に少量のステアリン酸とパルミチン酸含有物)、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、12-ヒドロキシデカン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシフェニル酢酸、及び3-(4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸などである。

【0015】また、ヒドロキシカルボン酸の誘導体としては、例えば12-ヒドロキステアリン酸メチルエステル、12-ヒドロキステアリン酸エチルエステル等のヒドロキシカルボンアルキルエステル、12-ヒドロキシカルボン酸リチウム、12-ヒドロキシカルボン酸アルミニウム等のヒドロキシカルボン酸の金属塩、またヒドロキシカルボン酸アミド、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

【0016】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、上記のヒドロキシカルボン酸エステルを少量のアミン類もしくは触媒の存在下、部分鹸化することにより重合させて得られ、その重合形態としては分子間でのエステル化によるもの、また分子内でのエステル化によるもの等の種々の形態をとる。本発明におけるポリヒドロキシカルボン酸エステルにおける重合度は、3～10量体が好ましく、淡灰褐色のワックス状物質である。その重合度が3より小さいか、または10より大きいと、液状脂肪族炭化水素と相溶性がなく、造粒工程に使用しても、樹脂粒子の粒度分布は広く、所期のものは得られない。ポリヒドロキシカルボン酸エステルの添加量は、特に限定されないが、樹脂重量あたり、0.01重量%～200重量%の割合で使用される。

【0017】次に、本発明の湿式トナーには、電荷制御剤としてレシチンを使用することを特徴とする。レシチンは双極性を有するリン脂質物質であり、例えば商品名Lecitin From Soy Beans(純正化学(株)製)、Lecitin(Egg)(東京化成工業(株)製)、Lecitin(Soy

5

a Bean) (東京化成工業(株)製)、日清製油(株)製のレシチンDX、同ベシスLP-20、同ベシスLP-20E、同ベシスLP-2050、同ベシスLP-2070、同ベシスLG-10E、同ベシスLG-40、同ベシスLG-40E、同ベシスLG-40S、同ベシスLS-50、同ベシスLS-60、同ベシスLS-100等が挙げられる。

【0018】レシチンは顔料(着色剤)及び樹脂粒子に対して高い吸着能を有すると共に、液状脂肪族炭化水素と相溶性を有し、最小限の使用量で目的を達することができる。レシチンの添加量は、荷電制御効果を示す最低限の量でよいが、通常、液状脂肪族炭化水素中で0.01重量%~50重量%とすることができる。

【0019】次に、着色剤としては、公知の有機若しくは無機の着色剤を使用することができる。ブラック系の着色剤としては無機系のカーボンブラック、四三酸化鉄、有機系のシアニブラックが挙げられる。

【0020】イエロー系着色剤としては、無機系の黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタン黄、オーカー等が挙げられる。また、難溶性金属塩(アゾレーキ)のアセト酢酸アニリド系モノアゾ顔料としては、ハンザイエローG(C.I.No. pigment Yellow 1、以下、同様)、ハンザイエロー10G(pigment Yellow 3)、ハンザイエローRN(pigment Yellow 65)、ハンザブリリアントイエロー5GX(pigment Yellow 74)、ハンザブリリアントイエロー10GX(pigment Yellow 98)、パーマネントイエローFGL(pigment Yellow 97)、シムラレーキファストイエロー6G(pigment Yellow 133)、リオノールイエローK-2R(pigment Yellow 169)、またアセト酢酸アニリドジスアゾ顔料としては、ジスアゾイエローG(pigment Yellow 12)、ジスアゾイエローGR(pigment Yellow 13)、ジスアゾイエロー5G(pigment Yellow 14)、ジスアゾイエロー8G(pigment Yellow 17)、ジスアゾイエローR(pigment Yellow 55)、パーマネントイエローHR(pigment Yellow 83)が挙げられる。縮合アゾ顔料としては、クロモフタルイエロー3G(pigment Yellow 93)、クロモフタルイエロー6G(pigment Yellow 94)、クロモフタルイエローGR(pigment Yellow 95)が挙げられる。更に、ベンズイミダゾロン系モノアゾ顔料としては、ホスタバームイエローH3G(pigment Yellow 154)、ホスタバームイエローH4G(pigment Yellow 151)、ホスタバームイエローH2G(pigment Yellow 120)、ホスタバームイエローH6G(pigment Yellow 175)、ホスタバームイエローHLR(pigment Yellow 156)が挙げられる。また、イソインドリノン系顔料としては、イルガジンイエロー3RLTN(pigment Yellow 110)、イルガジンイエロー2RLT、イルガジンイエロー2GLT(pigment Yellow

6

w 109)、ファストゲンスーパーイエローGROH(pigment Yellow 137)、ファストゲンスーパーイエローGRO(pigment Yellow 110)、サンドリンイエロー6GL(pigment Yellow 173)が挙げられ、その他、スレン系顔料であるフラバントロン(pigment Yellow 24)、アントラミリミジン(pigment Yellow 108)、フタロイルアミド型アントラキノン(pigment Yellow 123)、ヘリオファストイエローE3R(pigment Yellow 99)、金属錯体顔料であるアゾ系ニッケル錯体顔料(pigment Green 10)、ニトロソ系ニッケル錯体顔料(pigment Yellow 153)、アゾメチン系銅錯体顔料(pigment Yellow 117)、更にキノフタロン顔料であるフタルイミドキノフタロン顔料(pigment Yellow 138)等が挙げられる。

【0021】また、マゼンタ系着色剤としては無機系のカドミウムレッド、ベンガラ、銀朱、鉛丹、アンチモン朱が挙げられる。また、アゾ系顔料のアゾレーキ系としては、ブリリアントカーミン6B(pigment Red 57:1)、レーキレッド(pigment Red 53:1)、パーマネントレッドF5R(pigment Red 48)、リソールレッド(pigment Red 49)、ペルシアオレンジ(pigment Orange 17)、クロセイオレンジ(pigment Orange 18)、ヘリオオレンジTD(pigment Orange 9)、ピグメントスカーレット(pigment Red 60:1)、ブリリアントスカーレットG(pigment 64:1)、ヘリオレッドRMT(pigment Red 51)、ボルドー10B(pigment Red 63)、ヘリオボルドーBL(pigment Red 54)が挙げられ、また、不溶性アゾ系(モノアゾ、ジスアゾ系、縮合アゾ系)としては、パラレッド(pigment Red 1)、レーキレッド4R(pigment Red 3)、パーマネントオレンジ(pigment Orange 5)、パーマネントレッドFR2(pigment Red 2)、パーマネントレッドFRL(L)(pigment Red 9)、パーマネントレッドFGR(pigment Red 112)、ブリリアントカーミンBS(pigment Red 114)、パーマネントカーミンFB(pigment Red 5)、P.V.カーミンHR(pigment Red 150)、パーマネントカーミンFBB(pigment Red 146)、ノババームレッドF3RK-F5RK(pigment Red 170)、ノババームレッドHFG(pigment Orange 38)、ノババームレッドHF4B(pigment Red 187)、ノババームオレンジHL、HL-70(pigment Orange 36)、P.V.カーミンHF4C(pigment Red 185)、ホスタバームブラウンHFR(pigment Brown 25)、バルカンオレンジ(pigment Orange 16)、ピラゾロンオレンジ(pigment Orange 13)、ピラゾロンレッド(pigment Red 38)が挙げられ、更に、縮合アゾ顔料としてクロモフタルオレンジ4R(pigment Orange 31)、クロモフタルスカーレットR(pigment Red 166)、クロモフタルレッドBR(pigment Red 144)が挙げられる。

7

【0022】また、縮合多環系顔料であるアントラキノン顔料としてピランスロンオレンジ (pigment Orange 40)、アントアントロンオレンジ (pigment Orange 168)、ジアントラキノニルレッド (pigment Red 177) が挙げられ、チオインジゴ系顔料としてチオインジゴマゼンタ (pigment Violet 38)、チオインジゴバイオレット (pigment Violet 36)、チオインジゴレッド (pigment Red 88) が挙げられ、ベリノン系顔料としてベリノンオレンジ (pigment Orange 43) が挙げられ、更にベリレン系顔料として、ベリレンレッド (pigment Red 190)、ベリレンパーミロン (pigment Red 123)、ベリレンマルーン (pigment Red 179)、ベリレンスカーレット (pigment Red 149)、ベリレンレッド (pigment Red 178) が挙げられ、キナクリドン系顔料としてキナクリドンレッド (pigment Violet 19)、キナクリドンマゼンタ (pigment Red 122)、キナクリドンマルーン (pigment Red 206)、キナクリドンスカーレット (pigment Red 207) が挙げられ、その他、縮合多環顔料としてピロコリン系顔料、赤色系フルオルピン系顔料、染付けレーキ系顔料 (水溶性染料+沈殿剤→レーキ化固着) が挙げられる。

【0023】シアン系着色剤としては、無機系の群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー等が挙げられ、またフタロシアニン系として、ファーストゲンブル-BB (pigment Blue 15)、スミトン・シアニン・ブルーHB (pigment Blue 15)、シアニンブルー5020 (pigment Blue 15:1)、スミカプリント・シアニン・ブルーGN-O (pigment Blue 15)、ファスト・スカイブルーA-612 (pigment Blue 17)、シアニン・グリーンGB (pigment Green 7)、シアニングリーンS537-2Y (pigment Green 36)、スミトン・ファストバイオレットRL (pigment Violet 23) が挙げられ、また、スレン系顔料であるインダントロンブルー (PB-60P, PB-22, PB-21, PB-64)、塩基性染料レーキ顔料であるメチルバイオレット・リン・モリブデン酸レーキ (PV-3) 等が挙げられる。その他、上記着色剤の表面に樹脂をコーティングしたいわゆる加工顔料と呼ばれる着色剤も同様に使用することができる。

【0024】また、湿式トナーとしての保存安定性、または得られた湿式トナーを用いてカラー画像を形成した時の画像の透明性、混色性を考慮すると、上記着色剤の中でも、ブラック系ではカーボンブラック、イエロー系としてはベンジジンイエロー及びハンザイエローの混合物、マゼンタ系ではブリリアントカーミン6B、シアン系ではフタロシアニンブルーを使用することが好ましい。

【0025】着色剤は、二次凝集状態で粒径30~150 $\mu$ mの粉末状のものを使用するとよく、またその使用

8

量は、樹脂重量に対して0.0001~2000重量%の範囲で任意に選択しうるが、オフセット印刷と同等の多色の連続諧調を再現するためには、各色トナーの被転写体への転写後の光学反射濃度が0.7以上あることが必要であり、特にシアン及びブラックに関しては1.0以上あることが望ましい。各色について光学反射濃度を0.7以上とするには、ブラック及びシアンの場合、上記と同様の重量基準で10~150重量%であり、マゼンタの場合40~150重量%、イエローの場合10~100重量%とするとよい。いずれの色についても上記の範囲を越えると、現像後、地汚れを生じやすくなる。

【0026】また、本発明の湿式トナーには、トルエン、テトラヒドロフラン、また、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、3-ピリジルプロパノール等のアミノアルコール類の極性液体を湿式トナーの固型分に対して0.05~5重量%添加してもよい。この添加により樹脂粒子の濡れ特性を向上させると共に分散性を向上させ、更に、樹脂粒子の吸着を容易に行なわせることができるので、画質、帯電特性を改善することができる。

【0027】また、本発明の湿式トナーには、マイクロシリカ、微粒子酸化チタン、アルミナまたはそれらのゾルゲル化物を湿式トナー固型分に対して、0.01~10重量%添加してもよく、これにより湿式トナー中の過剰イオンを吸着させ、トナー帯電の安定性を増し、また流れ改善等の画像特性を改良することができる。

【0028】その他、定着剤として、例えば電気絶縁性液体に可溶な各種樹脂、例えば変性或いは未変性のアルキッド樹脂、通常のアクリル樹脂、合成ゴム、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアセタール (ブチラールも含む)、酢酸ビニル樹脂等を添加できる。

【0029】また、分散剤として多くのアニオン系、カチオン系、両性、或いはノニオン系の界面活性剤を添加でき、また上記定着剤として使用される合成樹脂等を分散剤として用いることもできる。

【0030】次に、本発明の湿式トナーの製造方法について説明する。本発明の湿式トナーの第1の製造方法は、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂、及び着色剤とを加温下で液状脂肪族炭化水素と混合し、次いで冷却した後、混合分散工程に付して湿式トナーを製造するにあたり、その製造工程中においてヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3~10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及びレシチンを存在させることを特徴とする。

【0031】オレフィン系樹脂は、液状脂肪族炭化水素中に加温条件下で投入され、混合分散される。加温条件としては、樹脂が可塑性しかつ液化するに十分な温度であり、かつ各成分が分解しない温度範囲であればよく、一般的な温度範囲は40℃~120℃である。液状脂肪族炭化水素に対するオレフィン系樹脂の割合は、オレフ

9

イン系樹脂を液状脂肪族炭化水素中に加温条件下で混合分散させる際に流動状となる範囲であればよい。

【0032】また、この樹脂分散液とは別に、着色剤を液状脂肪族炭化水素中に投入し、混合し、着色剤分散液を調製する。着色剤は、樹脂に対して所定の混合比となるように、液状脂肪族炭化水素中に分散させるとよい。

【0033】調製した着色剤分散液を、上記樹脂分散液中に1度に投入して、40℃～120℃の温度範囲で攪拌混合した後、冷却する。冷却はドライアイス、液体窒素等を使用して急冷しても、また冷却した液状脂肪族炭化水素中に投入してもよく、また自然放冷してもよく、例えば5～15℃に冷却され、樹脂粒子は冷却中に分散液から沈殿する。本発明者等の知見によると、樹脂粒子の平均粒径はその冷却速度に影響され、冷却速度が遅いと平均粒径は大きくなり、冷却速度が早いと平均粒径は小さくなることが判明した。一般に造粒が生じる温度は約24℃～約30℃であり、冷却速度としてはこの温度範囲をできるだけ早く通過させることが望ましい。つまり、温度勾配を大きくすることにより、得られる樹脂粒子の平均粒径を小さくすることができる。冷却速度としては20℃/分以上とするとよい。

【0034】冷却後に行なわれる混合分散処理工程は、超音波照射、ハイスピードディスパーザー、ジェットミル、ニブラー、オングミル、ボールミル、アトマイザー等により行なうことができ、これにより樹脂粒子を更に微粒子化できる。即ち、得られる粒子の粒径は0.1～10μmの範囲で、かつ平均粒径が0.6～0.8μmの単一ピークを示すものが得られる。また、着色剤のみ別工程で最初にミールンクしておけば更に粒径のシャープな湿式トナーとすることができる。

【0035】本発明により得られる樹脂粒子は、その粒径の分布幅が狭く、単一ピークを示すものが得られる。この詳細な理由は不明であるが、樹脂粒子の造粒工程におけるポリヒドロキシカルボン酸エステルの造粒調整機能と分散機能によるものと考えられる。

【0036】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、顔料分散液中に添加するとよいが、樹脂分散液中に添加してもよく、また、顔料分散液と樹脂分散液を混合した段階、冷却した後の分散工程で添加してもよい。

【0037】また、レシチンの添加は、樹脂分散液中に添加するとよいが、着色剤分散液中、またはそれらの混合液中に添加してもよく、また、冷却後の混合液中に添加し、混合分散処理してもよい。

【0038】次に、本発明の湿式トナーの第2の製造方法について説明する。本発明の第2の製造方法は、オレフィン系樹脂及び着色剤を、該樹脂に対する溶解性において温度依存性の高い溶媒に加熱溶解して着色剤が分散した樹脂溶液とした後、該樹脂溶液をヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及びレシチンの存在下、液状

10

の脂肪族炭化水素中に投入、冷却して樹脂粒子を析出させると共に、溶媒を該脂肪族炭化水素で置換することを特徴とする。

【0039】オレフィン系樹脂に対する溶媒は、樹脂を加温時に溶解し、常温では溶解しないもの、あるいは常温で溶解し、冷却することにより不溶化せしめるなど、溶解性に温度依存性を与える溶媒であればよく、25℃と65℃でのそれぞれの溶解度差が0.01g/溶媒ml以上、好ましくは0.05g/溶媒ml以上のものであればよい。このような溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)等が挙げられる。溶媒と樹脂の総和に占める樹脂の溶解量は任意でかまわない。しかし、樹脂比率が高すぎると、樹脂粒子の析出工程において樹脂粒子が相互に接触し、ゲル状の塊となる恐れがあるため1～80重量%の範囲とするとよい。樹脂を溶解させるための加温条件は、樹脂の溶解に必要な最低の温度であればよく、必要以上に加温することは好ましくない。加温条件は上記第1の製造方法と同様である。溶解中は通常の方法に従い攪拌することが好ましい。

【0040】着色剤は、二次凝集状態で粒径30～150μmの粉末状のものを使用し、樹脂と着色剤を所定の混合比となるように、樹脂を加熱溶解させて着色剤を混合した後、溶媒中に分散・溶解させてもよいし、また樹脂と着色剤を別々に溶媒に溶解または超音波分散等により分散させたのち、混合してもよく、また樹脂溶液中に粉末着色剤を分散させてもよい。また、着色剤のみ別工程で最初にミールンクしておけば更に粒径のシャープな湿式トナーとすることができる。

【0041】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、造粒工程で添加してもよいが、樹脂溶液に添加してもよく、また顔料分散液中に添加してもよい。

【0042】本発明における樹脂粒子の造粒工程は、樹脂溶液を冷却した液状脂肪族炭化水素中に投入することにより行なわれる。樹脂溶液を液状脂肪族炭化水素中に投入するに際しては、好ましくは攪拌及び/又は超音波照射等の分散手段により、析出する樹脂粒子の分散を良くすることが望ましい。冷却はドライアイス、液体窒素等を使用して急冷しても、また冷却した電気絶縁性液体に投入してもよく、また自然放冷してもよい。冷却条件は上記第1の製造方法と同様である。

【0043】樹脂溶液は液状脂肪族炭化水素中に投入されると、樹脂溶液の温度差による樹脂粒子の析出と同時に樹脂に対して貧溶媒である液状脂肪族炭化水素との溶解度差により樹脂粒子の析出が生じる。析出する樹脂粒子は、その粒径がサブミクロン単位のもので得られ、かつ粒度分布の狭いもの得られる。即ち、得られる粒子の粒径は0.1～10μmの範囲で、かつ平均粒径が0.

10

20

30

40

50

## 11

6～0.8  $\mu\text{m}$ の単一ピークを示し、従来の方法で必要とされていた樹脂粒子のボールミリング操作、分級等を特に必要とはしないが、超音波照射、ハイスピードディスパーザー、ジェットミル、ニブラー、オングミル、ボールミル、アトマイザー等により混合分散処理することにより樹脂粒子を更に微粒子化できる。

【0044】造粒工程においてポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させると、液状脂肪族炭化水素中に溶解しかつ樹脂粒子と強い親和性を有していることから、析出する樹脂粒子に対して造粒調整機能と共に液状脂肪族炭化水素中への分散機能を果たしていると考えられる。

【0045】樹脂粒子を析出した後、溶媒を液状脂肪族炭化水素により溶媒置換することが望ましい。その方法としては、静置若しくは遠心分離等の手段により析出樹脂粒子を分離、洗浄して溶媒を除去し、液状脂肪族炭化水素に分散させるとよい。

【0046】本発明による湿式トナーを電子写真用として使用する場合には、紙などの絶縁性の転写対象に対して通常の転写方法、すなわちコロナ転写等の電界転写を行うことはもちろん可能であるが、金属等の電気導電性の転写対象に対して電子写真用感光体表面から圧力転写法により効率良く転写できる。

【0047】また、平板印刷版用の基板に本発明のトナーを転写することにより平板印刷版に耐刷力の高い画線部を形成することができる。これはトナー中の樹脂粒子に含まれるカルボキシル基やエステル基におけるカルボニル基の存在により、紙、プラスチック、金属などとの接着性が向上するものと考えられること、また樹脂粒子の存在によりもたらされる適度な柔軟性が印刷時の衝撃を吸収するためと考えられる。

## 【0048】

【作用及び発明の効果】湿式トナーにおいて、電荷制御剤として液状脂肪族炭化水素と相溶性を有するレシチンを使用すると、樹脂粒子に対して高い吸着性を有し、優れた負帯電性を示し、またその使用量を最小限に抑えることができ、画像流れ等のない優れた湿式トナーとなしえることが判明した。

【0049】また、湿式トナーの製造において、樹脂粒子を造粒するにあたり、ポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させると、その詳細な理由は不明であるが、ポリヒドロキシカルボン酸エステルは電気絶縁性液体と相溶性を有し、かつ樹脂粒子との親和性を有することにより、粒径分布の狭い樹脂粒子を造粒できるので、ボールミリング操作等を必要とせず、超音波分散等の分散手段により容易に湿式トナーを製造することを可能とする。また、ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、樹脂粒子との親和性から電気絶縁性液体中に樹脂粒子を安定して分散させる機能をも有しており、優れた湿式トナーといえるものである。

## 12

【0050】以下の実施例において、実施例1～4は、本発明の湿式トナーの第1の製造方法に係わる実施例、実施例4～10は第2の製造方法に係わる実施例である。

## 【0051】

【実施例1】200ml丸底フラスコ中にEVA（エチレン-ビニルアセテート共重合体、三井デュボンケミカル（株）、エバフレックス250、酢ビ成分が28重量%、MI値150）2.5g、レシチン（商品名 Lecithine、From Soy Beans 純正化学（株）製）500mg、及びアイソパーG 100mlを混合し、油浴下、120℃で1時間加熱攪拌した。

【0052】一方、別な容器にシアン顔料としてMonastal blue FBR（ICI社製、金属フタロシアニン顔料）2.5gとポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル（伊藤製油（株）製、3量体、酸価40.8～42.8、鹼化価196.9～197.7、重量平均分子量1200、色相（ガードナー・ヘリゲイ）6～7、淡灰褐色のワックス）20mgとをアイソパーG 100ml中に分散させた。

【0053】この顔料分散液を、先に調製した樹脂分散液中に1度に投入し、更に120℃、1時間攪拌混合した。次に、この混合液を室温放置し、約70℃まで温度を下げた後、5℃のアイソパーG 100ml中に投入し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製、US-300T）を使用しながら、分散混合し、湿式トナーを得た。

【0054】マイクロトラックマークIIISRA型（日機装（株）、ノースアンドスロップ社製）により樹脂粒子の粒度分析をしたところ、樹脂粒子は、0.44～2.54  $\mu\text{m}$ の粒度中で、平均粒径（ $d_{50}$ 、以下同じ）が0.98  $\mu\text{m}$ の、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0055】この湿式トナーをアイソパーGで希釈し、印刷濃度1%に調整し、以下の現像工程に使用した。

【0056】現像工程は、静電記録紙（DScanセイコー電子（株）製、静電プロッター、EP-4010用）上に、表面電荷150V～20Vまでの種々の静電パターンを形成させた後、上記で調製した湿式トナーを使用し、ローラ現像機により現像印刷した。現像機速度は2.6 m/min及び10.0 m/minで行った。画像流れの評価は現像して得られた画像を目視にて行った。

【0057】また、トナー特性として、その電気泳動性を評価するために、237 HIGH VOLTAGE SOURCE MEASURE UNIT（KEITHLEY社製）を使用し、電極間1cm、電極面積5.0 cm $\times$ 4.5 cmの真鍮製電極間に湿式トナーを満たし、両電極間に1000V電圧印加し、初期電流値測定、60秒後電流値測定をおこなうと共に、電極に付着したトナー重量当たりの電流値（Q/m、単位  $\mu\text{C/g}$ ）を測定した。初期電流値と60秒後電流値との

13

差及びQ/m値の大きい程、トナーの電気泳動性が優れるものである。

【0058】それぞれの評価結果について、下記表1に示す。

【0059】

【実施例2】実施例1におけるポリ-12-ヒドロキシステアリン酸エステル(3量体)に代えて、ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル〔伊藤製油(株)製、4量体、酸価35.9~37.0、重量平均分子量1560、色相(ガードナー・ヘリゲ)6~7、淡灰褐色のワックス〕を同様に使用した以外は同様にして湿式トナーを調製した。

【0060】実施例1同様に樹脂粒子の粒度分析をしたところ、0.35~2.42 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.94 $\mu$ mの、シャープな単一ピークの分布スペクトルを有していた。又、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行い、その結果を同じく表1に示す。

【0061】

【実施例3】実施例1におけるポリ-12-ヒドロキシステアリン酸エステル(3量体)に代えて、ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル〔伊藤製油(株)製、6量体、酸価23.2~25.7、重量平均分子量1890、色相(ガードナー・ヘリゲ)5~6、淡灰褐色のワックス〕を使用した以外は同様にして湿式トナーを調製した。

【0062】実施例1同様に樹脂粒子の粒度分析をしたところ、0.41~2.60 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が1.01 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。又、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行い、その結果を同じく表1に示す。

【0063】

【実施例4】200ml丸底フラスコ中にEVA(エチレン-ビニルアセテート共重合体、三井デュボンケミカル(株)、エバフレックス250、酢ビ成分が28重量%、MI値150)2.5g、レシチン(商品名Leciline、From Soy Beans 純正化学(株)製)350mg、テトラヒドロフラン50mlを混合し、70~80℃の湯浴下で1時間加熱攪拌し、樹脂を溶解させ、樹脂溶液を調製した。

【0064】一方、別の容器にMonastral blue FBR(ICI社製、金属フタロシアニン顔料)2.5g、ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル〔伊藤製油(株)製、3量体、酸価40.8~42.8、鹸化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相(ガードナー・ヘリゲ)6~7、淡灰褐色のワックス〕90mg、テトラヒドロフラン50mlとを、超音波ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製、US-300T)を使用し、10分間分散させ、顔料分散液を調製した。

【0065】この顔料分散液と先に調整した樹脂溶液に投入し、超音波ホモジナイザーを使用し、70~80℃

14

の湯浴下で1時間還流した後、予め氷冷しておいたアイソパーG(エクソン社製)300ml中に投入し、超音波ホモジナイザーで2分間分散した。

【0066】さらにこの分散液からエバポレーターによりテトラヒドロフランを蒸発、分離し、固形分濃度1%となるようにアイソパーGを添加した。

【0067】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.18~1.34 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.36 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0068】また、樹脂粒子にはポリヒドロキシカルボン酸エステルが付着していることを赤外吸収スペクトル測定、即ち3800~3200 $\text{cm}^{-1}$ のOH基伸縮振動領域の定量及びカルボン酸エステルにおけるカルボニル基の1760~1770 $\text{cm}^{-1}$ のピーク位置変化により確認した。また、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行い、その結果を同じく表1に示す。

【0069】

【実施例5】実施例4におけるレシチンの添加量を750mgとした以外は、実施例4と同様にして湿式トナーを調製し、実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0070】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.18~1.38 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.39 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0071】

【実施例6】実施例4におけるレシチンの添加量を1.5gとした以外は、実施例4と同様にして湿式トナーを調製し、実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0072】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.19~1.36 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.40 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0073】

【実施例7】実施例4におけるレシチンの添加量を750mgとし、また、Monastral blue FBRに代えてセイカファーストイエロー2400B(大日精化工業(株)製)を使用した以外は、実施例4と同様にして湿式トナーを調製し、実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0074】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.17~1.13 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.36 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0075】

【実施例8】実施例4におけるレシチンの添加量を1.0gとし、また、Monastral blue FBRに代えて70ブリアントカーミン6B<sup>+</sup>F(大日精化工業(株)製)を

15

使用した以外は、実施例5と同様にして湿式トナーを調製し、実施例5と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0076】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.30～2.51 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.96 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0077】

【実施例9】実施例4におけるレシチンの添加量を750mgとし、また、Monastral blueFBRに代えて MITSUB 10 ISJ カーボンブラックMA-100（三菱化成（株）製）を使用した以外は、実施例4と同様にして湿式トナーを調製し、実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0078】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.20～1.37 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.49 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0079】

【実施例10】実施例4におけるレシチンの添加量を7 20 50mgとし、また、Monastral blueFBRに代えてスミカフタロシアニンブルーGNO-PP（住友化学（株）製）を使用した以外は、実施例4と同様にして湿式トナーを調製し、実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0080】溶媒置換後の樹脂粒子について、実施例1同様に粒度分析したところ、樹脂粒子は、0.31～1.55 $\mu$ mの粒度巾、平均粒径が0.75 $\mu$ mの、シャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0081】

【比較例1】実施例1における樹脂を、エチレンービニルアセテート共重合体（EVAフレックス260、三井デュボンポリケミカル社製）に代え、またレシチンに代

16

えてジイソスルホコハク酸コバルト256mgを使用した以外は実施例1同様にして湿式トナーを作製した。実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0082】

【比較例2】実施例4における樹脂を、エチレンービニルアセテート共重合体（EVAフレックス260、三井デュボンポリケミカル社製）に代え、またレシチンに代えてジイソスルホコハク酸コバルト256mgを使用した以外は実施例4同様にして湿式トナーを作製した。実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0083】

【比較例3】実施例4におけるレシチンに代えてジイソスルホコハク酸コバルト256mgを使用した以外は実施例4同様にして湿式トナーを作製した。実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0084】

【比較例4】実施例4におけるレシチンに代えてナフテン酸マグネシウム（日本化学産業（株）製）800mgを使用した以外は実施例4同様にして湿式トナーを作製した。実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0085】

【比較例5】実施例4におけるレシチンに代えてナフテン酸マグネシウム（日本化学産業（株）製）6.0gを使用した以外は実施例4同様にして湿式トナーを作製した。実施例4と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

30 【0086】尚、表中、二重丸印は優れる、丸印は良好、三角印はやや不良、×印は不良を意味する。

【0087】

【表1】

	初期電流値 <sup>1)</sup>	60秒後の電流値 <sup>1)</sup>	Q/M <sup>2)</sup>	画像流れ
実施例 1	1 2 5 0	4 6 0	1 3 0	○
実施例 2	1 3 4 5	4 1 0	1 6 2	○
実施例 3	1 2 9 0	1 5 4	1 5 4	○
実施例 4	1 3 6 4	4 6 0	7 5 7	◎
実施例 5	4 4 0 2	1 4 0 5	2 5 0 0	◎
実施例 6	9 6 0 0	2 6 7 0	4 6 8 3	◎
実施例 7	3 2 4 0	2 6 5	5 0 9	◎
実施例 8	4 0 2 6	2 2 2 5	1 7 9 0	◎
実施例 9	5 3 5 8	1 4 0 0	2 3 5 0	◎
実施例 10	4 4 5 8	5 5 0	7 4 0	◎
比較例 1	1 5 0	9 5	7 0	△
比較例 2	1 6 6 1	7 1 5	2 0 1	△
比較例 3	4 2 5 8	4 1 2 9	測定不能	×
比較例 4	3 5 5 9	2 4 2 5	4 1 1	○
比較例 5	5 6 4 2	5 1 1 5	測定不能	×